

A4

IRON-BASE CEMENTED CARBIDE AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP2001081526
Publication date: 2001-03-27
Inventor: SAKAMOTO NOBUO; OZAKI SHINYA
Applicant: KOHAN KOGYO KK
Classification:
- international: C22C29/08; C22C1/05
- european:
Application number: JP19990258900 19990913
Priority number(s):

Abstract of JP2001081526

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an alloy improved in hardness and strength by providing a composition which consists of WC in a specified weight percentage and a binding phase composed essentially of Fe and in which specific percentages of C, Mn and Cr are incorporated into the binding phase.

SOLUTION: The cemented carbide is obtained by using martensitic transformation and has a composition which consists of, by weight, 50-97% WC and the balance binding phase composed essentially of Fe and in which 0.35-3.0% C, 3.0-30.0% Mn and 3.0-25.0% Cr are incorporated into the binding phase. This cemented carbide can be manufactured by mixing a WC powder, a metal powder of Fe, Cr, Ni or Mn or an alloy powder of Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mn, etc., and graphite and/or carbon black in an organic solvent by means of an attritor, a vibrating ball mill, etc., and carrying out vacuum sintering, sintering in Ar in a nonoxidizing atmosphere, etc. In the case where martensitic transformation is not sufficient in simple sintering, the transformation into martensitic phase is allowed to proceed by carrying out subzero treatment after sintering.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-81526
(P2001-81526A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 2 C 29/08		C 2 2 C 29/08	4 K 0 1 8
1/05		1/05	H

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-258900

(22) 出願日 平成11年9月13日 (1999.9.13)

(71) 出願人 000168551

鋼板工業株式会社

山口県下松市大字西豊井1394番地

(72) 発明者 坂本 信夫

山口県下松市西豊井1394番地 鋼板工業株式会社内

(72) 発明者 小崎 信也

山口県下松市西豊井1394番地 鋼板工業株式会社内

(74) 代理人 100100103

弁理士 太田 明男

Fターム (参考) 4K018 AB07 AD06 BA04 BA09 BA15
DA21 DA32 DA33 FA09

(54) 【発明の名称】 鉄基超硬合金およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐食性に優れた鉄合金を結合相とした超硬合金及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 WCが50～97wt%と、残部がFeを主成分とする結合相からなり、前記結合相中に0.35～3.0wt%のCと、3.0～30.0wt%のMnと、3.0～25.0wt%のCrとを含有する鉄基超硬合金とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 WCが50～97wt%と、残部がFeを主成分とする結合相からなり、前記結合相中に0.35～3.0wt%のCと、3.0～30.0wt%のMnと、3.0～25.0wt%のCrとを含有する鉄基超硬合金。

【請求項2】 前記結合相中のMnの一部または全てをNiで置換した請求項1の鉄基超硬合金。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の超硬合金中の結合相が、マルテンサイト相である鉄基超硬合金。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の超硬合金が、WC粉末と、Fe、Cr、Ni、Mnの金属および/または合金の粉末と、グラファイトおよび/またはカーボンブラックを混合した後、真空中または非酸化性雰囲気中で、1200～1600℃に加熱し焼結し、または焼結後サブゼロ処理を行うことを特徴とする鉄基超硬合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐摩耗性、耐食性に優れた、鉄合金を結合相とした超硬合金およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 超硬合金は、主としてWC粒度と結合相量により、特性を調整することができ、様々な用途に適した材種が選定されている。超硬合金は、特に硬さを高めると靱性は低下し、逆に靱性を高めると硬さが低下するという背反的傾向を示す。

【0003】 その解決策として、合金中に板状のWCを含有させる方法がある。特開平8-225878号公報に開示されるように、Fe系の合金に対しての試みがなされている。しかし、板状WCを含有する超硬合金の製造方法として、板状WCを分離抽出して混合する方法、板状WCを生成し易い化合物を添加する方法が行われているが、このような方法は板状WCの含有割合が低いこと、その形状や粒度の制御が困難であることから実用し難い。実用的な方法として、Fe中の合金組成を調整することが行われている。特開昭58-110655号公報にはFe-Ni-C系さらにMnを添加した組成にて超硬合金を作成することが開示されているが、耐食性に劣る問題がある。特開平3-72148号公報にはFe-Cr-C系にCr炭化物を分散した結合相組成であるが、耐摩耗性に優れているものの、強度が低く、実用には適していない。特開平10-53832号公報にはFe-C系の組成の超硬合金であり、鋼との接合のみを考慮しており、耐食、耐摩材としての利用は困難である。このように、鉄基超硬合金において、硬さと強度を同時に向上させることが困難であり、実用に適した鉄基超硬合金は特殊用途以外ないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 Feは通常、フェライト、オーステナイト、マルテンサイト相に区別される。特にマルテンサイト相については、変態による硬度、強度の向上により、高強度が必要とされる部材として利用されている。本発明では、Fe合金の組成を調整することで、Feのマルテンサイト相変態を利用し、硬度および強度を向上させることができ、実用に適する鉄基超硬合金を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1の超硬合金はWCが50～97wt%と残部がFeを主成分とする結合相からなり、Fe中に0.35～3.0wt%のC、3.0～30.0wt%のMn、3.0～25.0wt%のCrを含有することを特徴とする。請求項2の鉄基超硬合金は前記Fe中のMnの一部または全てをNiで置換したことを特徴とする。請求項3の鉄基超硬合金は請求項1～2に記載される超硬合金中のFeを主成分とする結合相がマルテンサイト相であることを特徴とする。請求項4の超硬合金の製造方法は請求項1～3に記載される超硬合金がWC粉末とFe、Cr、Ni、Mnの金属および/または合金の粉末とグラファイトおよび/またはカーボンブラックを混合後、真空中または非酸化性雰囲気中で1200～1600℃に加熱し焼結した、または焼結後サブゼロ処理を行ったことを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明ではFe合金の組成を調整することで、相変態を利用し、硬度および強度を向上させることができることを見いだした。以下に組成範囲限定の理由を説明する。WCが50wt%より少ない場合、硬度が低下し、耐摩耗性が劣化する。WCが97wt%より多い場合、焼結が困難であること、また、強度が低くなる問題がある。Fe中の添加元素の効果について以下に説明する。CはWC粒子の脱炭を抑制する効果があり、0.35wt%以下であると、WCの分解が生じる。3.0%以上になると遊離炭素が残存し、強度が低下する。MnはFeの相変態を生じる効果がある。3wt%以下ではFeがフェライト相となり、硬度、強度の向上の効果が見られない。30wt%以上の添加ではFeがオーステナイト相になり、同様に硬度、強度の向上の効果が見られない。NiはMnと同様の効果を示し、且つ、耐食性に効果がある。Crは耐食性に効果があり、3wt%以下では、耐食性の効果が見られない。25wt%以上の添加ではFeがフェライト相になり、硬度、強度の向上の効果が見られない。また、Crの一部をMo、Siで置換しても、同様の効果が見られる。その他の元素として、Co、W、Ti、AlがFe中に含まれると、耐酸化性に効果がある。本発明の具体的製造方法は、WC粉末、Fe、Cr、Ni、Mnの金属粉末あるいはFe-Cr、Fe-Ni、Fe-Mnなどの

合金粉末とグラファイトおよび／またはカーボンブラックを有機溶媒中でアトライター、振動ボールミルなどの方法により混合後、真空焼結やAr、N₂中の非酸化性雰囲気中での焼結、またはHIP、放電プラズマ焼結などにより製造される。焼結したままでは、Fe結合相の十分なマルテンサイト変態が生じない場合、サブゼロ処理を行うことで、マルテンサイト相への変態を進行させることができる。具体的にはサブゼロ処理は-60℃の雰囲気中に3時間以上保持する処理のことである。硬質粒として、WCを利用しているが、その一部をIVa、Va、VIa属の炭化物、窒化物、硼化物またはそれらの相互固溶体の1種以上と置換しても、同様の耐摩耗性を示す。具体的には、TiC、ZrC、HfC、VC、NbC、TaC、Cr₃C₂、Mo₂C、TiN、ZrN、HfN、VN、NbN、TaN、CrN、TiCN、ZrCN、TiB₂、ZrB₂、HfB₂、VB₂、Nb

B₂、TaB₂、CrBなどが利用される。さらに、MgO、Al₂O₃、Y₂O₃などの酸化物も利用できる。本発明の超硬合金は、通常のCo、Niを結合相とする超硬合金と比較して、鋼との接合において、界面での異常相の発生もなく、接合することができる。

【0007】

【実施例】表1に示す粉末配合量に混合後、表に示す焼結条件、サブゼロ処理によりサンプルを作成した。これを本発明の1～17とした。これらサンプルについて、硬度、抗折力の測定を行った。その結果を表2に示す。なお、抗折力測定はJISH5501-1975の試験法に準じる。表1での粉末配合量での合金組成については、Fe-60%Cr、Fe-80%Mn、Fe-20%Niのものを使った。

【0008】

【表1】

No.	粉末配合量(wt%)							焼結温度 (℃)	雰囲気	サブゼロ 処理	区分
	WC	C	Mn	Cr	Ni	Fe	その他				
1	50	0.39	1.5	1.5	0	46.6	0	1280	真空	無	本発明
2	50	1.72	1.5	1.5	0	45.3	0	1200	真空	有	本発明
3	50	0.39	15.0	0.0	0	13.8	Fe-Cr:20.8	1300	N ₂	有	本発明
4	50	1.72	0.0	12.5	0	17.0	Fe-Mn:18.8	1250	Ar	有	本発明
5	50	0.62	1.5	1.5	0	46.2	0	1250	N ₂	無	本発明
6	50	0.97	15.0	1.5	0	32.5	0	1300	N ₂	有	本発明
7	97	0.02	0.1	0.1	0	2.8	0	1550	真空	無	本発明
8	97	0.10	0.1	0.1	0	2.7	0	1550	真空	有	本発明
9	97	0.02	0.9	0.8	0	1.3	0	1600	真空	有	本発明
10	97	0.10	0.9	0.8	0	1.2	0	1600	真空	有	本発明
11	97	0.06	0.1	0.8	0	2.1	0	1550	真空	無	本発明
12	97	0.06	0.9	0.1	0	2.0	0	1550	真空	有	本発明
13	70	0.58	3.6	0.9	0	24.9	0	1350	真空	有	本発明
14	70	0.58	2.4	0.9	1.2	24.9	0	1400	真空	有	本発明
15	70	0.58	3.0	5.4	0	21.0	0	1400	真空	有	本発明
16	70	0.58	3.0	5.4	0	15.0	Fe-Ni:8.0	1350	真空	有	本発明
17	70	0.58	4.5	3.0	0	21.9	0	1350	N ₂	有	本発明

【0009】

【表2】

【表2】

No.	含有量(wt%)	Fe中の含有量(wt%)				硬度 (HRA)	抗折力 (kgf/mm ²)	区分
	WC	C	Mn	Cr	Ni			
1	50	0.35	3	3	0	80.0	300	本発明
2	50	3.00	3	3	0	80.9	290	本発明
3	50	0.35	30	25	0	80.3	295	本発明
4	50	3.00	30	25	0	81.0	280	本発明
5	50	1.20	3	25	0	80.5	310	本発明
6	50	1.50	30	3	0	80.8	305	本発明
7	97	0.35	3	3	0	91.2	250	本発明
8	97	3.00	3	3	0	91.5	230	本発明
9	97	0.35	30	25	0	91.0	220	本発明
10	97	3.00	30	25	0	92.0	240	本発明
11	97	1.50	3	25	0	91.6	255	本発明
12	97	1.50	30	3	0	91.9	240	本発明
13	70	1.50	12	3	0	87.0	260	本発明
14	70	1.50	8	3	4	87.2	250	本発明
15	70	1.50	10	18	0	87.5	270	本発明
16	70	1.50	10	18	4	87.7	265	本発明
17	70	1.50	15	10	0	87.8	260	本発明

(比較例) 比較例について表3、表4に示す。表3の配合量、焼結条件、サブゼロ処理に基づき、サンプルを作成した。これらを比較例の18～31とし、硬度、抗折

力の測定を行った。その結果を表4に示す。

【0010】

【表3】

No.	粉末配合量(wt%)							焼結温度 (°C)	雰囲気	サブゼロ 処理	区分
	WC	C	Mn	Cr	Ni	Fe	その他				
18	50	0.32	1.5	1.5	0	48.7	0	1300	真空	無	比較例
19	50	1.82	1.5	1.5	0	45.2	0	1200	真空	有	比較例
20	50	0.47	0.5	0.0	0	28.2	Fe-Cr:20.8	1250	真空	無	比較例
21	50	1.22	16.0	12.5	0	20.3	0	1220	Ar	有	比較例
22	50	0.47	1.5	0.5	0	47.5	0	1250	真空	無	比較例
23	50	1.47	0.0	13.5	0	16.2	Fe-Mn:18.8	1200	真空	有	比較例
24	45	0.86	2.8	1.7	0	49.7	0	1200	真空	無	比較例
25	98	0.02	0.1	0.1	0	1.9	0	1600	真空	無	比較例
26	70	0.19	0.9	0.9	0	28.0	0	1400	真空	無	比較例
27	70	1.09	0.9	0.9	0	27.1	0	1350	真空	有	比較例
28	70	0.31	0.3	7.5	0	21.9	0	1380	真空	無	比較例
29	70	0.88	9.8	7.5	0	12.0	0	1360	真空	有	比較例
30	70	0.28	0.9	0.3	0	28.5	0	1400	真空	無	比較例
31	70	0.73	9.0	8.1	0	12.2	0	1350	N ₂	有	比較例

【0011】

【表4】

【表4】

No.	含有量(wt%)	Fe中の含有量(wt%)					硬度 (HRA)	抗折力 (kgf/mm ²)	区分
	WC	C	Mn	Cr	Ni				
18	50	0.20	3	3	0	79.0	190	比較例	
19	50	3.20	3	3	0	78.0	220	比較例	
20	50	0.50	1	25	0	79.2	230	比較例	
21	50	2.00	32	25	0	77.5	220	比較例	
22	50	0.50	3	1	0	80.0	200	比較例	
23	50	2.50	30	27	0	79.0	220	比較例	
24	45	1.20	5	3	0	78.8	220	比較例	
25	98	0.50	3	3	0	91.0	150	比較例	
26	70	0.20	3	3	0	83.0	190	比較例	
27	70	3.20	3	3	0	83.5	200	比較例	
28	70	0.60	1	25	0	82.5	210	比較例	
29	70	2.50	32	25	0	83.0	200	比較例	
30	70	0.50	3	1	0	82.0	230	比較例	
31	70	2.00	30	27	0	82.8	210	比較例	

【0012】表4について、No. 18はC含有量が少なく、WCが分解し、硬度が低い。No. 19はC含有量が多く、遊離炭素が存在し、硬度が低い。No. 20はMn含有量が少なく、Fe結合相がフェライト相となり、硬度が低い。No. 21はMn含有量が多く、Fe結合相がオーステナイト相となり、硬度が低い。No. 22はCr含有量が少なく、Fe結合相がフェライト相となり、硬度が低い。No. 23はCr含有量が多く、Fe結合相がオーステナイト相となり、硬度が低い。No. 24はWC含有量が少なく、硬度が低い。No. 25はWC含有量が多く、強度は低い。No. 26はC含有量が少なく、WCが分解し、硬度が低い。No. 27はC含有量が多く、遊離炭素が存在し、硬度が低い。No. 28はMn含有量が少なく、Fe結合相がフェライト相となり、硬度が低い。No. 29はMn含有量が多く、Fe結合相がオーステナイト相となり、硬度が低い。No. 30はCr含有量が少なく、Fe結合相がフェライト相となり、硬度が低い。No. 31はCr含有量が多く、Fe結合相がオーステナイト相となり、硬度が低い。

【0013】耐食性の評価は、水中にサンプルを1日浸漬した後の、表面の変色にて行った。変色がない場合を○とした。表5に結果を示す。

【0014】

【表5】

【表5】

No.	耐食性評価	区 分
1	○	本発明
2	○	本発明
3	○	本発明
4	○	本発明
5	○	本発明
6	○	本発明
7	○	本発明
8	○	本発明
9	○	本発明
10	○	本発明
11	○	本発明
12	○	本発明
13	○	本発明
14	○	本発明
15	○	本発明
16	○	本発明
17	○	本発明
18	○	比較例
19	○	比較例
20	○	比較例
21	○	比較例
22	×	比較例
23	○	比較例
24	○	比較例
25	○	比較例
26	○	比較例
27	○	比較例
28	○	比較例
29	○	比較例
30	×	比較例
31	○	比較例

【0015】No. 22, 30はCr含有量が少なく、耐食性に劣る。

【0016】

【発明の効果】本発明では、Fe合金の組成を調整することで、Feのマルテンサイト相変態を利用し、硬度および強度を向上させることができ、実用に適する鉄基超硬合金を提供する。